

## 明 細 書

 $\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールの製造方法技術分野

本発明は、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の高分子材料の原料として有用な $\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカン酸およびその中間原料である $\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールの効率的な製造方法に関する。

背景技術

$\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールの製造方法としては、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒の存在下に反応させる方法が知られている。上記製造方法において、塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩等、第三級アミン類、あるいは塩基性イオン交換体等の固体塩基触媒が使用されている（例えば、特公昭52-20965号公報、特開昭62-263141号公報、特公平4-55181号公報、米国特許第3,312,736号明細書および西独国特許第2,507,461号明細書参照）。

$\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールの製造において、一般的に脂肪族アルデヒドの量に対するホルムアルデヒドの量が化学量論量以下、即ち、脂肪族アルデヒド1モルに対してホルムアルデヒド2モル以下の条件では、 $\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールの収率が低い。このため、脂肪族アルデヒド1モルに対してホルムアルデヒドの使用量を2モル以上とする例が提案されている（例えば、特開昭54-135717号公報および特公平4-55181号公報参照）。しかしながら、上記特許公報記載の方法は、反応終了後、ホルムアルデヒドの残存が著しく、系内に過剰に残存したホルムアルデヒドの分離、回収等の煩雑な操作が必要となり、経済的に有利な方法とはいえない。また、ホルムアルデヒドを除去しないまま反

応生成物を、酸化、水素化等の工程に付す場合、過剰の反応剤を必要とするほか、製品の精製段階での負荷が高くなるという欠点がある。

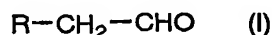
一方、ホルムアルデヒドの量を脂肪族アルデヒドの量に対して化学量論量付近で使用した例も提案されている（例えば、特開平 1 1 - 2 0 9 3 2 3 号公報参照）。しかしながら、上記特許公報記載の実施例においてもホルムアルデヒドの転化率は 9 0 % を下回っており、これの除去工程が必要である、または除去を行わなかった場合は、精製工程等での負荷が高くなるという欠点がある。

以上より、ホルムアルデヒドの転化率を向上させ、効率よく  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールを製造する方法が求められている。

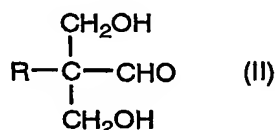
#### 発明の開示

本発明は、以下の（１）～（８）を提供する。

##### （１） 一般式（Ⅰ）



（式中、Rは、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す）で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒および相間移動触媒の存在下で反応させることを特徴とする、一般式（ⅠⅠ）



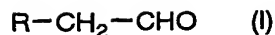
（式中、Rは、前記と同義である）で表される  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールの製造方法。

（２） 一般式（Ⅰ）で表されるアルデヒド 1 モルに対して、ホルムアルデヒドを 0.3 ～ 1.7 モルの範囲で使用する（１）記載の製造方法。

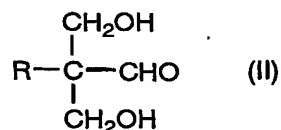
（３） 塩基性触媒 1 モルに対して、相間移動触媒を 0.0001 ～ 10 モルの範囲で使用する（１）または（２）に記載の製造方法。

（４） 相間移動触媒がオニウム塩、クラウンエーテル類または界面活性剤である（１）～（３）のいずれかに記載の製造方法。

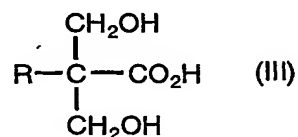
##### （５） 一般式（Ⅰ）



(式中、Rは、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す)で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒および相間移動触媒の存在下で反応させて、一般式 (I I)



(式中、Rは、前記と同義である)で表される $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを得、次いで得られた $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを酸化することを特徴とする、一般式 (I I I)



(式中、Rは、前記と同義である)で表される $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸の製造方法。

(6) 一般式 (I) で表されるアルデヒド 1 モルに対して、ホルムアルデヒドを 0.3 ~ 1.7 モルの範囲で使用する (5) 記載の製造方法。

(7) 塩基性触媒 1 モルに対して、相間移動触媒を 0.0001 ~ 10 モルの範囲で使用する (5) または (6) に記載の製造方法。

(8) 相間移動触媒がオニウム塩、クラウンエーテル類または界面活性剤である (5) ~ (7) のいずれかに記載の製造方法。

以下、一般式 (I I) で表される $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを単に、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナール、一般式 (I I I) で表される $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸を単に、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸と表現することもある。

一般式中の各基の定義において、アルキルとしては、例えば、直鎖または分岐状の炭素数 1 ~ 18 のアルキルが挙げられ、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デ

シル、ドデシル、オクタデシル等が挙げられ、中でも炭素数 1～6 のアルキルが好ましく、さらにはエチルがより好ましい。シクロアルキルとしては、例えば、炭素数 3～8 のシクロアルキルが挙げられ、具体的には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等が挙げられる。アリールとしては、例えば、フェニル、ナフチル、アントリル等が挙げられる。

ホルムアルデヒドとしては、水溶液の形態のものを使用するのが好ましく、中でもその濃度が 5～60 重量%の水溶液を使用するのが好ましく、さらに 30～55 重量%の水溶液がより好ましい。また、ホルムアルデヒドの使用量は、一般式 (I) で表されるアルデヒド 1 モルに対して、好ましくは 0.3～1.7 モル、より好ましくは 0.6～1.5 モル、さらに好ましくは 0.9～1.3 モルである。

塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の塩基性無機化合物、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の塩基性有機化合物、塩基性イオン交換体等の固体塩基触媒等が挙げられる。

塩基性触媒の使用量は、一般式 (I) で表されるアルデヒド 1 モルに対して、好ましくは 0.001～0.3 モル、より好ましくは 0.01～0.2 モルである。

相間移動触媒としては、オニウム塩、クラウンエーテル類、界面活性剤等が挙げられる。

オニウム塩としては、例えば、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩等が挙げられ、中でも、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が好ましい。

アンモニウム塩としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロミド、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド等が挙げら

れる。

ホスホニウム塩としては、具体的には、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド等が挙げられる。

アルソニウム塩としては、具体的には、テトラフェニルアルソニウムクロリド等が挙げられる。

クラウンエーテル類としては、例えば、ジベンゾー18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、18-クラウン-6、15-クラウン-5等が挙げられる。

界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、調合界面活性剤等が挙げられ、中でも、陰イオン界面活性剤が好ましい。

陰イオン界面活性剤としては、例えば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等が挙げられ、具体的には、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸リチウム、3,5-ジヨードサリチル酸リチウム、ドデシル硫酸トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、コール酸ナトリウム、N-ラウロイルサルコシン、N-ドデカノイルサルコシン酸ナトリウム等が挙げられる。

両性イオン界面活性剤としては、ベタイン、アミノカルボン酸、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

非イオン界面活性剤としては、例えば、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型等が挙げられる。その他、フッ素系界面活性剤、反応性界面活性剤、高分子凝集剤、浮遊選鉱剤等も使用することができる。

これらの相間移動触媒は、単独で、または2種類以上、混合して使用してもよい。

相間移動触媒の使用量は、一般式（I）で表されるアルデヒド1モルに対して、好ましくは0.0001～0.1モル、より好ましくは0.001～0.01モルである。

相間移動触媒の使用量は、塩基性触媒1モルに対して、好ましくは0.0001～10モル、より好ましくは0.001～1モル、さらに好ま

しくは0.01～0.5モルである。

反応温度は、好ましくは10～100℃、より好ましくは30～80℃、さらに好ましくは40～70℃である。反応時間は、特に限定されないが、好ましくは10分間～12時間、より好ましくは20分間～8時間、さらに好ましくは30分間～5時間である。

反応は、溶媒の存在下で実施してもよい。溶媒としては、反応に不活性なものであれば、特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール等が挙げられる。

反応終了後、必要に応じて、反応液を抽出、蒸留等に付すことにより、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを精製することができる。

また、得られた $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールは、例えば、酸化または還元することにより、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸またはトリメチロールアルカンに変換することができる。

得られた $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを酸化して $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸を製造する方法としては、例えば、過酸化水素により酸化する方法(米国特許第3,312,736号)、セリウム、チタン、ジルコニウム等の触媒存在下に過酸化水素により酸化する方法(特公平7-45430号公報)、過イソ酪酸により酸化する方法[有機合成化学協会誌, 36巻, p. 1095(1978年)]、空気または酸素により酸化する方法(特開平11-100349号公報)等が挙げられる。

例えば、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを空気または酸素により酸化する方法においては、反応溶媒を用いるのが好ましい。反応溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、水等が挙げられる。反応温度は、40～100℃であるのが好ましい。また、反応溶液中の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールの濃度は、50重量%以下であるのが好ましい。

空気または酸素は、 $\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールの酸化に必要な理論量以上用いることが好ましい。

酸化反応終了後、例えば、得られた反応溶液を濃縮し、酢酸エチル等の酢酸エステルやアセトン等のケトンを溶媒として、得られたビス（ヒドロキシメチル）カルボン酸を結晶化させ、目的物を取得することができる。

$\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールを還元してトリメチロールアルカンを製造する方法としては、Cu、Ni、Pd、Pt等の触媒存在下、還元する方法等が挙げられる。

$\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールおよび $\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカン酸は、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の高分子材料の原料として有用である。

本発明の製造方法は、高効率・高選択的に $\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールを得ることができ、かつ、ホルムアルデヒドの転化率が高く、反応後のホルムアルデヒドの残存が少ないため、ホルムアルデヒドの除去を行わずに、さらに酸化、還元等に付した場合であっても、最終製品の精製工程での負荷が低減できるため、工業的な利用価値が高い。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 実施例 1

還流冷却器を備えた300 mL丸底フラスコにn-ブチルアルデヒド72.1 g (1 mol) を仕込み、これに37%ホルムアルデヒド81.2 g (1 mol)、20%炭酸ナトリウム水溶液10.6 g (0.02 mol) およびドデシル硫酸ナトリウム0.58 g (0.002 mol) を添加後、内温60℃で1時間反応を実施した。このときのホルムアルデヒドの転化率は97.5%、ホルムアルデヒド基準の $\alpha$ ， $\alpha$ -ビス（ヒドロキシメチル）ブタナールの収率は67.2%であった。また、n-ブチルアルデヒド基準の2-エチルアクロレイン収率は13.2%であった。

##### 実施例 2

還流冷却器を備えた300 mL丸底フラスコにn-ブチルアルデヒド72.1 g (1 mol) を仕込み、これに37%ホルムアルデヒド97.4

g (1.2 mol)、20%炭酸ナトリウム水溶液13.2 g (0.025 mol) およびドデシル硫酸ナトリウム0.58 g (0.002 mol) を添加後、内温60℃で3時間反応を実施した。このときのホルムアルデヒドの転化率は92.6%、ホルムアルデヒド基準の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)ブタナール収率は70.0%であった。また、n-ブチルアルデヒド基準の2-エチルアクロレイン収率は10.1%であった。

### 実施例 3

還流冷却器を備えた300 mL丸底フラスコにn-ブチルアルデヒド72.1 g (1 mol) を仕込み、これに37%ホルムアルデヒド81.2 g (1 mol)、20%炭酸ナトリウム水溶液10.6 g (0.02 mol) およびテトラブチルホスホニウムブロミド0.68 g (0.002 mol) を添加後、内温60℃で1時間反応を実施した。このときのホルムアルデヒドの転化率は96.2%、ホルムアルデヒド基準の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)ブタナール収率は67.8%であった。また、n-ブチルアルデヒド基準の2-エチルアクロレイン収率は13.0%であった。

### 比較例 1

還流冷却器を備えた300 mL丸底フラスコにn-ブチルアルデヒド72.1 g (1 mol) を仕込み、これに37%ホルムアルデヒド97.4 g (1.2 mol) および20%炭酸ナトリウム水溶液13.2 g (0.025 mol) を添加後、内温60℃で3時間反応を実施した。このときのホルムアルデヒド転化率は84.4%、ホルムアルデヒド基準の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)ブタナール収率は57.1%であった。また、n-ブチルアルデヒド基準の2-エチルアクロレイン収率は13.1%であった。

実施例1～3および比較例1の実験結果を表1に示す。



表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
n-ブチルアルデヒド 仕込み量 (mol)	1	1	1	1
ホルムアルデヒド 仕込み量 (mol)	1	1.2	1	1.2
塩基性触媒 (仕込み量 mol)	炭酸ナトリウム (0.02)	炭酸ナトリウム (0.025)	炭酸ナトリウム (0.02)	炭酸ナトリウム (0.025)
相間移動触媒 (仕込み量 mol)	ドデシル 硫酸ナトリウム (0.002)	ドデシル 硫酸ナトリウム (0.002)	テトラブチルホス ホニウム ブロミド (0.002)	使用せず
ホルムアルデヒド 転化率 (%)	97.5	92.6	96.2	84.4
$\alpha$ , $\alpha$ -ビス (ヒドロキシメチル) ブタナール収率 (%) (ホルムアルデヒド基準)	67.2	70.0	67.8	57.1
2-エチルアクロレイン収率 (%) (n-ブチルアルデヒド基準)	13.2	10.1	13.0	13.1

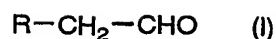
表 1 より、実施例 1～3 の方法は、比較例 1 の方法と比較して、ホルムアルデヒドの転化率および目的物の収率の点で優れていることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

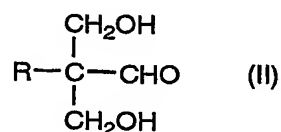
本発明により、脂肪族アルデヒド等のアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応において、ホルムアルデヒドの転化率を向上させ、効率よく  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス (ヒドロキシメチル) アルカナールを製造する方法を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式 (I)



(式中、Rは、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す)で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒および相間移動触媒の存在下で反応させることを特徴とする、一般式 (I I)



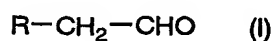
(式中、Rは、前記と同義である)で表される $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールの製造方法。

2. 一般式 (I) で表されるアルデヒド 1 モルに対して、ホルムアルデヒドを 0.3 ~ 1.7 モルの範囲で使用する請求の範囲 1 記載の製造方法。

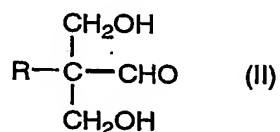
3. 塩基性触媒 1 モルに対して、相間移動触媒を 0.0001 ~ 10 モルの範囲で使用する請求の範囲 1 または 2 に記載の製造方法。

4. 相間移動触媒がオニウム塩、クラウンエーテル類または界面活性剤である請求の範囲 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

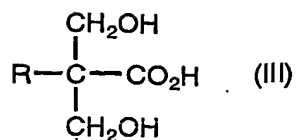
## 5. 一般式 (I)



(式中、Rは、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す)で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒および相間移動触媒の存在下で反応させて、一般式 (I I)



(式中、Rは、前記と同義である)で表される $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを得、次いで得られた $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを酸化することを特徴とする、一般式 (I I I)



(式中、Rは、前記と同義である)で表される $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸の製造方法。

6. 一般式(I)で表されるアルデヒド1モルに対して、ホルムアルデヒドを0.3~1.7モルの範囲で使用する請求の範囲5記載の製造方法。

7. 塩基性触媒1モルに対して、相間移動触媒を0.0001~10モルの範囲で使用する請求の範囲5または6に記載の製造方法。

8. 相間移動触媒がオニウム塩、クラウンエーテル類または界面活性剤である請求の範囲5~7のいずれかに記載の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010754

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C47/19, 45/75, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C47/19, 45/75, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CASREACT (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-228478 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 August, 1999 (24.08.99), (Family: none)	1-8
A	JP 11-222453 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 August, 1999 (17.08.99), (Family: none)	1-8
A	JP 8-500615 A (Neste Oy), 23 January, 1996 (23.01.96), & WO 95/464 A1 & EP 656876 A1 & US 5618985 A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 October, 2004 (19.10.04)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C47/19, 45/75, C07B61/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C47/19, 45/75, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CASREACT (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-228478 A (三菱化学株式会社) 1999.08.24 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-222453 A (三菱化学株式会社) 1999.08.17 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-500615 A (ネステ オイ) 1996.01.23, & WO 95/464 A1 & EP 656876 A1 & US 5618985 A	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.10.2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉良 優子

4H

3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443